

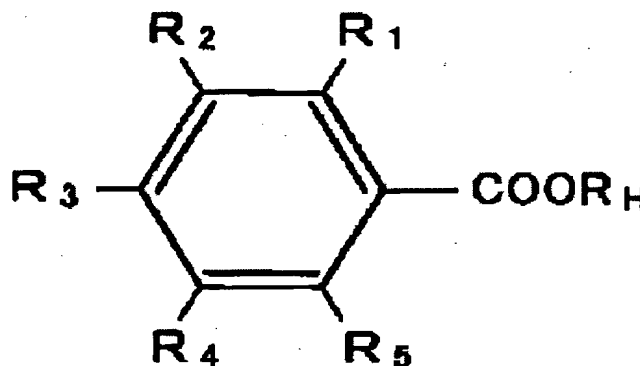
LITHIUM SECONDARY BATTERY

Publication number: JP2000323169
Publication date: 2000-11-24
Inventor: IGAWA YASUJI; SHIGA TORU
Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV
Classification:
- international: **H01M10/40; H01M10/36; (IPC1-7): H01M10/40**
- european:
Application number: JP19990131421 19990512
Priority number(s): JP19990131421 19990512

Report a data error here

Abstract of JP2000323169

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance a charge and discharge efficiency by inhibiting a reaction of a carbon material and an electrolyte, to easily provide a method at a low cost capable of applying a solvent which cannot be applied to a lithium secondary battery making the carbon material as an electrode active substance and to provide a lithium secondary battery having an excellent temperature characteristic and a fire retardancy. **SOLUTION:** The lithium secondary battery includes a carbon material as an active substance and has a non-aqueous electrolyte solution in which a lithium salt is dissolved in an organic solvent. The above non-aqueous electrolyte solution contains a benzoic acid ester compound which is subjected to a fluorination or a trifluoromethylation and is represented by the formula shown by 'Formula 1' wherein R1-R5 are any one of H, F and CF₃ and at least one of R1-R5 is For CF₃ and RH is C_nH_{2n+1} (1<n<3) (R1-R5 are any one of H, F and CF₃ and at least one of them is F or CF₃. RH is C_nH_{2n+1} (1<n<3)).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-323169

(P2000-323169A)

(43) 公開日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(51) Int.Cl.

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

データベース(参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-131421

(22) 出願日

平成11年5月12日 (1999. 5. 12)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 井川 泰爾

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 志賀 亨

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100079142

弁理士 高橋 祥泰 (外1名)

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL07 AM03

AM04 AM05 AM06 AM07 HJ02

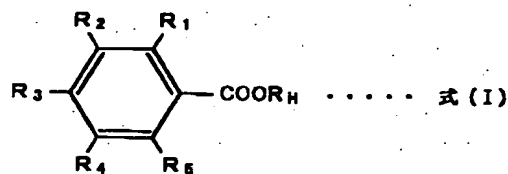
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 炭素材料と電解液との反応を抑制して充放電効率を向上し、炭素材料を電極活物質とするリチウム二次電池に適用できなかった溶媒を電解液に適用することができる手法を容易にかつ低コストで提供し、温度特性や難燃性に優れたリチウム二次電池を提供すること。

【解決手段】 炭素材料を活物質として含有すると共に、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液を有するリチウム二次電池において、上記非水電解液は、「図1」に示す一般式(I)により表され、式(I)における $R_1 \sim R_5$ はH、F、 CF_3 のうちのいずれかであると、共に少なくとも1つはFまたは CF_3 であり、かつ R_H は $C_n H_{2n+1}$ ($1 \leq n \leq 3$)であるフッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸エステル化合物を含有している。

(図1)



($R_1 \sim R_5$ は、H、F、 CF_3 のいずれかであり、そのうち少なくとも一種はFまたは CF_3 である。
 R_H は $C_n H_{2n+1}$ ($1 \leq n \leq 3$)である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素材料を活物質として含有すると共に、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液を有するリチウム二次電池において、上記非水電解液は、「図1」に示す一般式(I)により表され、該式(I)における $R_1 \sim R_5$ はH、F、 CF_3 のうちのいずれかであると共に少なくとも1つはFまたは CF_3 であり、かつ R_H は C_nH_{2n+1} ($1 \leq n \leq 3$)であるフッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸エステル化合物を含有していることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 請求項1において、上記炭素材料は黒鉛であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 請求項1又は2において、負極活物質としては上記炭素材料を、正極活物質としてはリチウム金属複合酸化物を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、リチウム二次電池、特に、温度特性に優れたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】リチウム二次電池は、これまでの種々の二次電池の中でも重量が軽く、充放電電圧が高く、充放電容量も大きいという特徴を有しており、種々の用途に活用できる二次電池として期待されている。従来のリチウム二次電池は、金属リチウムを負極として用いるものが主流であった。これに対し、近年では、新しい活物質として炭素材料が注目されている。炭素材料としては、黒鉛やコークス等が代表例として挙げられる。

【0003】

【解決しようとする課題】ところで、上記炭素材料は、有機溶媒からなる電解液を分解しやすい。特に、温度特性に優れたプロピレンカーボネート(炭酸プロピレン)を含有する電解液を使用した場合、プロピレンカーボネートと炭素材料が激しく反応して容量が大幅に低下してしまうという問題を抱えていた。

【0004】この問題を解決するために、プロピレンカーボネートに代わる溶媒として、エチレンカーボネート(炭酸エチレン)を主溶媒とする電解液が一般に用いられている。エチレンカーボネートを主溶媒とする電解液は、炭素材料との反応性が比較的低く、電池容量やサイクル特性に優れる。しかし、エチレンカーボネートは、室温で固体であるという性質を有しているため、低温になるとエチレンカーボネートが析出、あるいは電解液が凝固するという状況が起こり、低温での充放電特性を低下させるという問題を抱えている。

【0005】また、りん酸エステルに代表されるようなりんを含有する分子や、分子内にハロゲン原子を含む分子など、難燃性の高い分子を電解液溶媒として適用しようとした場合においても、やはり炭素材料との激しい反

応により、放電容量の減少、サイクル特性の悪化等の問題が生じる。

【0006】炭素材料と電解液溶媒との反応を抑制する手段として、次に挙げるような手法が知られている。例えば、特開平4-237638号公報、特開平5-121066号公報、特開平9-237638号公報等に見られるように、黒鉛の表面に非晶質炭素を付着させて黒鉛表面の反応性の高い部位を被い、電解液溶媒との反応を抑制する手法がある。

【0007】しかしながら、このような手法では、炭素材料としての黒鉛の表面に非晶質炭素を付着させるという煩雑な工程を経る必要があり、コスト面での問題がある。また、非晶質炭素によって黒鉛表面を完全に被覆することが困難であるという問題を抱えている。

【0008】また、特開平10-255836号公報、特開平9-22722号公報に見られるように、安息香酸エステルを電解液に添加あるいは電解液溶媒として適用し、その炭素材料表面に生成する被膜により炭素材料を安定化してサイクル特性の改善を図るという手法がある。しかし、この場合には、例えば、プロピレンカーボネートのような反応性の高い溶媒を用いる場合には、炭素材料とプロピレンカーボネートとの反応を抑制するには充分ではなく、放電容量の減少などの問題が生じる。

【0009】また、特開平9-180721号公報に見られるように、フッ素置換炭酸エステルに代表されるフッ素置換化合物を溶媒とする電解液中で黒鉛電極を酸化還元処理した後に、プロピレンカーボネートあるいはりん酸エステルを含有する電解液に変更する方法が挙げられる。この方法では電気化学的処理を行った後に電解液を変更するという煩雑な工程を必要とし、また、フッ素置換化合物の適用範囲が溶媒全体に対して10体積%から90体積%程度必要であることが記述されており、コストの問題を抱えるフッ素置換化合物を大量に使用する必要がある。

【0010】なお、上記炭素材料と電解液との反応の問題は、炭素材料を負極活物質として用いる場合だけでなく、これを正極活物質として用いる場合にも同様に生じる。

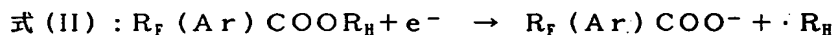
【0011】本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、炭素材料を電極活物質とするリチウム二次電池において、炭素材料と電解液の反応を抑制して充放電効率を向上し、さらに、従来適用できなかった溶媒を電解液に適用することができる手法を容易にかつ低コストで提供し、温度特性や難燃性に優れるリチウム二次電池を提供しようとするものである。

【0012】

【課題の解決手段】請求項1の発明は、炭素材料を活物質として含有すると共に、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液を有するリチウム二次電池において、上記非水電解液は、「図1」に示す一般式(I)により表

され、該式 (I) における $R_1 \sim R_5$ は H, F, CF_3 のうちのいずれかであると共に少なくとも 1 つは F または CF_3 であり、かつ R_H は C_nH_{2n+1} ($1 \leq n \leq 3$) であるフッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸エステル化合物を含有していることを特徴とするリチウム二次電池にある。

【0013】本発明において最も注目すべきことは、上記非水電解液に、芳香環をフッ素基またはトリフルオロメチル基により置換した安息香酸エステル化合物を含有させていることである。



ここで、 $R_F(Ar)$ は式 (I) における芳香環を表している。

【0015】生成したカルボン酸アニオンは、フッ素基またはトリフルオロメチル基によって電子吸引力が強化された芳香環によって安定化する。そのため、式 (I) における $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、電子吸引力の強いフッ素基 ($-F$) またはトリフルオロメチル基 ($-CF_3$) である必要がある。また、置換基であるフッ素基またはトリフルオロメチル基の数が多いほどカルボン酸アニオンの安定性が増加する。また、フッ素基とトリフルオロメチル基が混在して置換されていても良い。

【0016】また、式 (I) における R_H としての C_nH_{2n+1} において $1 > n$ の場合には、プロトン酸となるため、電解液溶媒を重合させてしまったり、電極活物質から元素を溶解させたり、バインダーを分解させたりするという問題が生じる。また、 $n > 3$ では、分子の粘性が高くなるため、微量の添加であっても電解液の粘度が増大し、イオン導電性が低下したり、分解時に発生するガスが、電極や電極活物質を破壊するという弊害が生じる。

【0017】本発明は、炭素材料からなる電極活物質の初回還元反応時にフッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸エステル化合物を活物質表面で電気化学的に分解させて、安定なアニオンからなる被膜を活物質の表面に選択的に形成することに特徴がある。あらかじめフッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸塩を電解液に添加する手法では、活物質表面に選択的に被膜を形成させるのは困難である。

【0018】次に、上記非水電解液は、溶媒と支持塩とより構成される。本発明は、この溶媒と支持塩を合わせた全重量を 100% とした場合に、その中に 0.05 ~ 5 重量% のフッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸エステル化合物を含有させることが好ましい。このフッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸エステル化合物は、1 種類でもよく、2 種以上を混合させてもよい。

【0019】フッ素化またはトリフルオロメチル化した

【0014】このフッ素化あるいはトリフルオロメチル化安息香酸エステル化合物は、これが、炭素材料の表面で電気化学的にかつ局所的に分解した場合に生じるアニオンが、フッ素基またはトリフルオロメチル基で置換した芳香環により安定化されることに特徴がある。なお、炭素材料表面で局所的に分解させるためには、芳香環に結合する官能基がエステル基であることが必要である。この場合の式 (I) で表される化合物 (図 1) の推定反応機構は、次の式 (II) により表される。

安息香酸エステル化合物は、上記の 0.05 ~ 5.0 wt % 程度の微量で十分な効果を発揮し、比較的高価であるフッ素化合物を大量に使用することなく、炭素材料表面に被膜を形成することができる。上記添加量が 0.05 wt % 未満では、炭素材料の表面に十分に被膜を形成することができず、十分な効果が得られないおそれがある。また、5.0 wt % を超える場合には、電池特性に影響を及ぼすおそれがある。

【0020】なお、フッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸エステル化合物を含む電解液中で炭素材料の表面を電気化学的に被覆した後に、他の電解液に入れ替えて使用することも可能である。しかし、この方法では生産コストなどに問題を抱えるため、目的の機能を持った電解液にフッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸エステル化合物を最初に添加してそのまま使用することが望ましい。

【0021】上記特定のフッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸エステル化合物としては、例えば、2-フルオロ安息香酸メチル、3-フルオロ安息香酸メチル、4-フルオロ安息香酸メチル、2, 6-ジフルオロ安息香酸メチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ安息香酸メチル、2-トリフルオロメチル安息香酸メチル、3, トリフルオロメチル安息香酸メチル、4-トリフルオロメチル安息香酸メチル、2, 6-ジトリフルオロメチル安息香酸メチル、2, 6-ジフルオロ安息香酸エチル、2, 6-ジフルオロ安息香酸プロピル等が挙げられる。

【0022】また、本発明は、上記フッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸エステル化合物を電解液へ添加することにより、これまで炭素材料を電極活物質として含むリチウム二次電池に適用が困難であった電解液溶媒を適用可能にするものである。本発明により、炭素材料を含有するリチウム二次電池に適用可能となる溶媒としては、例えば次のものがある。

【0023】プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートに代表される環状炭酸エステル、ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトンなどに代表される環状エステル、ジエチルカーボネー

ト、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートに代表される鎖状炭酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチルに代表される鎖状エステル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフランに代表されるエーテル類などが挙げられる。

【0024】また、スルホラン、3-メテルスルホラン、ブタンスルトン、ジメチルサルファイトなどに代表される分子内に硫黄原子を含む分子、ジメチルホルムアミドに代表される分子内に窒素を含む分子、りん酸トリメチルに代表される分子内にりんを含む分子、上記した分子の一部をフッ素、塩素、臭素などのハロゲン元素で置換した分子なども挙げることができる。

【0025】これらの分子は、炭素材料との反応性が高く、単独あるいはエチレンカーボネートなどと混合した場合においても電解液溶媒として用いることが困難であった。上述した分子のうち、幾種類かは、エチレンカーボネートと混合して電解液溶媒として一般に用いられているものもあるが、本発明によりエチレンカーボネートと混合することなく電解液溶媒として用いることができるようになる。

【0026】また、プロピレンカーボネート、スルホラン、りん酸トリメチルなどのように、エチレンカーボネートと混合した上でも炭素材料と反応してしまい、溶媒として用いることができない分子も、本発明により適用可能となる。これらの分子は、その使用目的に応じてエチレンカーボネートとの混合溶媒として用いることができる。

【0027】また、上記フッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸エステル化合物を添加した溶媒と、エチレンカーボネートとの混合により、より炭素材料電極との安定性が増し、サイクル特性、エネルギー密度等が向上する。エチレンカーボネートを混合する場合には、その含有率が高すぎると電解液の低温特性が悪化してしまうので、その含有率は50%以下が望ましい。

【0028】また、上記負極活物質に用いる炭素材料としては、例えば、黒鉛、コークス類、生コークスを焼成したカーボン類などを用いることができる。また、上記黒鉛としては、コークス、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維などの易黒鉛化炭素を原料としてそれらを熱処理し黒鉛性を高めた炭素材料、黒鉛ウイスカー、天然黒鉛などが挙げられる。

【0029】また、上記炭素材料としては、黒鉛結晶表面をアモルファス系の炭素材料で被覆したものを適用することができる。さらに、黒鉛結晶表面を銀や錫化合物などの微粒子で被覆したものを適用することもできる。このような被覆材は、電解液溶媒と炭素材料との反応性を更に減少させることができる。

【0030】また、上記炭素材料は、正極活物質として

用いられても良く、負極活物質として用いられても良い。正極活物質に炭素材料を用いた電池として代表的なものに、正極に黒鉛、負極にリチウム金属を用いたリチウム二次電池が挙げられる。一方、負極活物質に炭素材料を用いた電池として代表的なものに、負極に黒鉛、正極にマンガン酸リチウム、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウムに代表されるリチウム金属酸化物を用いたリチウム二次電池などが挙げられる。

【0031】また、上記支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ などのリチウム塩が挙げられるが、この限りではない。また、例えば LiBF_4 のように負極活物質と反応して被膜を作りサイクル劣化が著しい支持塩においても、本発明により、支持塩と炭素材料との反応を抑制することができる。それ故、本発明では、これまで炭素材料と反応してサイクル劣化が著しいなどの理由から適用が困難であった支持塩も適用することが可能となる。

【0032】次に、本発明の作用効果につき説明する。本発明は、上記非水電解液に上記特定のフッ素化またはフルオロアルキル化した安息香酸エステル化合物を含有させてある。そのため、上記のごとく、炭素材料を活物質とした場合に炭素材料と電解液の反応を抑制して充放電効率を向上し、さらに、従来適用することができなかった優れた溶媒を電解液に適用することができる。それ故、本発明によれば、温度特性や難燃性に優れるリチウム二次電池を提供することができる。

【0033】即ち、炭素材料を電極活物質として含むリチウム二次電池において、上記式(1)で表されるフッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸エステル化合物を電解液に添加した場合には、初回還元時に、炭素材料の電位が $1.3-1.1\text{V}$ (対 Li/Li^+)に変位した時点で、炭素材料の表面においてフッ素化またはトリフルオロメチル化した安息香酸エステル化合物を分解させて、炭素材料の表面に選択的に被膜を形成させることができる。

【0034】その被膜は、リチウムイオンの透過性が高く、かつ、電解液溶媒と炭素材料との反応を抑制する。そのため、従来黒鉛系炭素材料には適用が困難であるとされてきたプロピレンカーボネートなどの様々な溶媒を電解液溶媒として適用することができる。

【0035】次に、請求項2の発明のように、上記炭素材料は黒鉛であることが好ましい。炭素材料としては、上記のごとく、黒鉛やコークス等が代表例として挙げられる。このうち、特に黒鉛は結晶性が高い炭素材料であり、結晶性の低いコークスなどとの比較において、電位が平坦であり、不可逆容量が小さい等の利点を有している。そのため、黒鉛を活物質として用いることでエネルギー密度の高い有用なリチウム二次電池を得ることができる。

【0036】また、請求項3の発明のように、負極活物質としては上記炭素材料を、正極活物質としてはリチウム金属複合酸化物を用いることが好ましい。この場合には、特に、例えば気温60℃を超えるような高温下での充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【0037】この理由は以下のように考えることができる。まず、電池や電極材料の電流-電位曲線の解析から、本発明におけるフッ素化またはフルオロアルキル化した安息香酸エステル化合物は、電池の1サイクル目の充電時に負極電位が1.3-1.1V (対Li/Li⁺)付近で、負極の炭素材料と反応していることが明らかになった。また、2サイクル目以降、その反応は観測されなかった。以上の結果から、1サイクル目の充電時に負極活物質とフッ素化またはフルオロアルキル化した安息香酸エステル化合物とが反応して負極表面に被膜を形成していると予想される。そして、この被膜が非常に良好な性質を持っており、例えば、電解液溶媒と負極活物質との反応を抑止する効果や、正極より溶出した金属イオンの負極上での析出を防止する効果があると考えられる。

【0038】なお、上記正極活物質として用いるリチウム金属複合酸化物としては、例えば、LiMn₂O₄、LiV₂O₄等のスピネル構造のもの、LiMnO₂、LiCoO₂、LiNiO₂等の層状化合物、これら化合物を異種元素で置換したもの等がある。

【0039】

【発明の実施の形態】実施形態例1

本例では、本発明における作用のメカニズムを解明すべく、炭素材料とプロピレンカーボネート(PC)を含有する非水電解液との反応を明らかにした。即ち、三極式セルを用いたサイクリックボルタモグラム(CV)測定により、黒鉛を活物質とする正極と、フッ素化安息香酸エステル化合物を添加したPCを含有する非水電解液との反応を明らかにした。そして、フッ素化安息香酸エステル化合物がPCと黒鉛の反応を抑制し、PCを溶媒とする電解液中においても黒鉛がスムーズに充放電することを示した。以下、実施例E1と3つの比較例C1~C3とを用いて説明する。

【0040】(実施例E1) 先ず、黒鉛製電極の作製方法を述べる。球状人造黒鉛(大阪ガス製、MCMB25-28)を電極活物質として95重量部、結着材としてポリフッ化ビニリデンを5重量部混合し、さらに、N-

メチルー2-ピロリドンで混練し、電極材ペーストを得た。これを帯状の銅箔の片面に塗工し、N-メチルー2-ピロリドンを気化させて除いた後、圧縮成形し帯状電極シートを得た。電極シートを18mmφの円盤状に打ち抜き電極とした。

【0041】次に、CV測定用セルについて述べる。上述した黒鉛を活物質とする電極を作用極とし、19mmφの円盤状リチウム箔を対極として、ポリエチレンセパレーターを介してはさみ、参照極としてリチウムチップを備えたコイン型三極式セルに納めた。

【0042】その後、エチレンカーボネート(EC; 富山薬品工業製)、PC(富山薬品工業製)とジエチルカーボネート(DEC; 富山薬品工業製)を体積比(3:4:7)の割合で混合した溶媒に、LiPF₆(富山薬品工業製)を1モル/リットルの濃度に溶解させた。この電解液に、2,6-ジフルオロ安息香酸メチル(シンクエスト製)を0.5wt%の濃度で溶解させ、電解液を調製した。この電解液を上記コイン型三極式セルに注入した後、これを封かんした。

【0043】CV測定は、次のように行った。北斗電工製HA3001型ポテンシオスタットを用いて、黒鉛電極の自然電極電位である(約3V/対Li/Li⁺)より、掃引速度0.1mV/secで0V(対Li/Li⁺)まで掃引し、0Vに到達したら直ちに電位の掃引方向を逆転し、約3Vまで掃引することにより、CV測定を行った。

【0044】(比較例C1) 電解液に、2,6-ジフルオロ安息香酸メチルの代わりに安息香酸メチルを0.5wt%で添加したこと以外は、実施例E1と同様にして、コイン型三極式セルを作製し、CV測定を行った。

【0045】(比較例C2) 2,6-ジフルオロ安息香酸メチルを添加しなかったこと以外は、実施例E1と同様にして、コイン型三極式セルを作製し、CV測定を行った。

【0046】(比較例C3) 電解液溶媒にECとDECを体積比(3:7)の割合で混合した溶媒を用いて、2,6-ジフルオロ安息香酸メチルを添加しなかったこと以外は、実施例E1と同様にして、コイン型三極式セルを作製し、CV測定を行った。表1にCV測定用に用いた電解液の組成をまとめた。

【0047】

【表1】

(表1)

試料	電解質 (濃度1M)	溶媒(数値は組成比)			添加剤 (wt%)
		EC	PC	DEC	
実施例E1	LiPF ₆	3	4	7	2,6-ジフルオロ安息香酸メチル(0.5)
比較例C1	LiPF ₆	3	4	7	安息香酸メチル(0.5)
比較例C2	LiPF ₆	3	4	7	—
比較例C3	LiPF ₆	3	—	7	—

【0048】図2には実施例E1と比較例C1の、図3には比較例C2とC3のCV測定結果をそれぞれ示す。図2及び図3は、横軸に電位(V(対Li/Li⁺))を、縦軸に電流(mA)をとったものである。

【0049】図3の比較例C3に見られるように、ECとDECの混合溶媒を用いた一般的な電解液では、0.9V(対Li/Li⁺)において還元電流(マイナス側)が流れ始め、0.5V(対Li/Li⁺)以下の電位領域において強く還元電流が流れる。それに対応する酸化電流(プラス側)が0~0.88(対Li/Li⁺)に流れる様子が観測されるがこれらの電流は、黒鉛層間へのリチウムイオンの挿入・脱離反応に対応する。

【0050】それに対して、比較例C2にみられるように、PCを溶媒として用いた電解液は、初回掃引時に、0.9V(対Li/Li⁺)より、C3よりも大きな還元電流が流れる。この還元電流は、電気化学62巻、1023頁(1994)や電気化学61巻、421頁(1993)等によれば、黒鉛の表面におけるPCの分解反応に起因して生じる電流である。このPC分解により黒鉛層が破壊されて、リチウムイオンの脱離に対応する酸化電流値が小さくなっている。

【0051】一方、図2の実施例E1に見られるように、2,6-ジフルオロ安息香酸メチルを添加した電解液では、初回掃引時に、1.3~1.1V(対Li/Li⁺)において、小さな還元電流のピークが観測される。これは、2,6-ジフルオロ安息香酸メチルの還元分解に起因する電流である。比較例C2に観測された0.9V(対Li/Li⁺)より生じるPCの分解電流は、E1においては観測されなかった。しかも、リチウムイオンの脱離・挿入反応に対応する酸化・還元電流が比較例C3と同様に観測された。

【0052】ところが、比較例C1の芳香環がフッ素基で置換されていない安息香酸メチルを添加した電解液においては1.1V(対Li/Li⁺)より還元電流が流れ始め、0.8~0.9V(対Li/Li⁺)にピークを持つ強い還元電流が観測された。また、実施例E1に対してリチウムイオンの脱離に対応する酸化電流値が小さくなっている。実施例E1と比較例C1の比較から、安息香酸メチルよりも安息香酸メチルの芳香環をフッ素化した2,6-ジフルオロ安息香酸メチルを添加するこ

とで高い充放電効率を得られることが明らかである。

【0053】以上の結果より、次のような反応機構が推定される。2,6-ジフルオロ安息香酸メチルを添加すると、初回掃引時に、1.3~1.1V(対Li/Li⁺)の電位において2,6-ジフルオロ安息香酸メチルが還元分解する。その還元分解生成物が黒鉛表面を被う被膜となり、PCと黒鉛の反応を抑制する。その被膜は、リチウムイオンの透過性が高く、黒鉛層間へのリチウムイオンの脱離、挿入はスムーズに進行する。

【0054】一方、安息香酸メチルを添加した場合には、安息香酸メチルの還元分解反応が1.1V(対Li/Li⁺)より生じるが、PCと黒鉛の反応を抑制するような被膜は生成せず、PCの分解と安息香酸メチルの分解反応が同時に起こり、黒鉛層を破壊していく。それにより、容量が低下してリチウムイオンの脱離に対応する酸化電流値が小さくなっている。

【0055】このように、芳香環がフッ素化された安息香酸メチルを添加すると、黒鉛とPCの反応を抑制し、高い充放電効率を得られることが明らかになった。尚、本例の実施例E1では、添加剤として2,6-ジフルオロ安息香酸メチルを挙げたが、安息香酸メチルの芳香環をトリフルオロメチル化した安息香酸エステル類を用いた場合にも本例と同様の効果が得られる。また、溶媒としてPCを代表例に挙げたが、りん酸エステルやガンマブチロラクトンのような黒鉛との反応性が高い溶媒においても、本例の実施例E1と同様の効果が得られる。

【0056】実施形態例2

本例では、正極活物質としてリチウムマンガン酸化物を、負極活物質として黒鉛を、電解液としてフルオロ安息香酸エステル化合物を添加したPCを含有する電解液を用いたリチウム二次電池の60℃サイクル特性について調べ、黒鉛を負極活物質とするリチウム二次電池にPC溶媒系電解液を適用することができることを示した。以下、実施例E2と3つの比較例C4、C5及びC6を用いて説明する。

【0057】(実施例E2) 次のように、円筒型リチウム二次電池を作製した。まず、正極の作製法を以下に述べる。Li_{1.10}Mn_{1.90}O₄(本荘ケミカル製)の組成式で表されるリチウムマンガン酸化物を正極活物質として85重量部、導電剤として黒鉛を10重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量部混合し、さら

に、N-メチル-2-ピロリドンを加えて混練し、正極材ペーストを得た。これを帯状のアルミニウム箔の両面に塗工し、N-メチル-2-ピロリドンを気化させ除いた後、圧縮成形し、帯状正極を得た。

【0058】次に、負極の作製法を以下に述べる。球状人造黒鉛（大阪ガス製、MCMB25-28）を負極活物質として95重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量部混合し、さらに、N-メチル-2-ピロリドンを加えて混練し、負極材ペーストを得た。これを帯状の銅箔の両面に塗工し、N-メチル-2-ピロリドンを気化させ除いた後、圧縮成形し、帯状負極を得た。

【0059】正極と負極の集電を得るため、帯状正極にはアルミニウム製の正極リード線を溶接し、帯状負極にはニッケル製の負極リード線を溶接した。その後、厚さ25 μ mの微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを用いて、正極-セパレーター-負極の順に積層し、ニッケルメッキした鉄製電池缶（外径18mm、高さ65mm）に収まるように渦巻き状電極を作製した。

【0060】電極を電池缶に収めた後、負極リード線を電池缶に溶接し、正極リード線を、アルミニウム端子を備えたポリエチレン製電池蓋の端子に溶接した。その後、EC（富山薬品工業製）とPC（富山薬品工業製）とDEC（富山薬品工業製）を体積混合比3：4：7の割合で混合した溶媒に、LiPF₆（富山薬品工業製）を1モル/リットルの濃度に溶解させた。

【0061】この電解液に、2,6-ジフルオロ安息香酸メチル（シンクエスト製）を0.5wt%の濃度で溶解させ、その電解液を電池缶に注入した。電池缶と電池蓋をかしめることで電池蓋を固定し、直径18mm、高さ65mmの円筒形非水電解液二次電池（リチウム二次電池）を作製した。

【0062】その後、このリチウム二次電池を用いて次の高温サイクル試験を行った。即ち、上述のように作製した円筒型非水電解液二次電池を、温度25℃の条件下で、電流密度1mA/cm²の定電流で4.20Vまで充電した後、4.20Vの定電圧で2.5時間充電を行った。この総電流量を初回充電容量とする。その後、電流密度0.33mA/cm²の定電流で3.00Vまで放電を行った。この総放電流量を初回放電容量とする。

【0063】次に、その電池を、温度60℃の条件下で、電流密度1mA/cm²の定電流で4.20Vまで充電した後、電流密度1mA/cm²の定電流で3.00Vまで放電を行った。この60℃における充放電サイクルを100サイクルまで行った。以下、この60℃におけるサイクル試験を高温サイクル試験と表記する。

【0064】（比較例C4）2,6-ジフルオロ安息香酸メチルの代わりに安息香酸メチル（和光製）を用いたこと以外は実施例E2と同様にして、非水電解液二次電池を作製し、高温サイクル試験を行った。

【0065】（比較例C5）2,6-ジフルオロ安息香酸メチルを添加しなかったこと以外は実施例E2と同様にして、非水電解液二次電池を作製し、高温サイクル試験を行った。

【0066】（比較例C6）ECとDECを体積混合比3：7の割合で混合した溶媒を用い、2,6-ジフルオロ安息香酸メチルを添加しなかったこと以外は実施例E2と同様にして、非水電解液二次電池を作製し、高温サイクル試験を行った。表2に、実施例E2並びに比較例C4～C6に用いた電解液の構成を示す。

【0067】

【表2】

（表2）

試料	電解質 (濃度1M)	溶媒(数値は組成比)			添加剤 (wt%)
		EC	PC	DEC	
実施例E2	LiPF ₆	3	4	7	2,6-ジフルオロ安息香酸メチル(0.5)
比較例C4	LiPF ₆	3	4	7	安息香酸メチル(0.5)
比較例C5	LiPF ₆	3	4	7	—
比較例C6	LiPF ₆	3	—	7	—

【0068】表3に、各電解液を用いた電池の初回充電容量と初回放電容量を示す。また、60℃の高温サイクル試験の結果を図4にまとめた。同図は、横軸に充放電サイクル数を、縦軸に正極活物質あたりの放電容量（m

Ah/g）をとったものである。

【0069】表3より明らかなように、2,6-ジフルオロ安息香酸メチルを添加した実施例E2は、一般的に用いられている電解液を用いた比較例C6と同等の放電

容量を示した。それに対して、比較例C5の電解液を用いた場合には、黒鉛負極がPCの分解によって破壊され、放電容量が小さい。また、比較例C4のように、安息香酸メチルを添加すると、無添加のC5よりも放電容量が増加するものの、実施例E2には及ばない。

【0070】また、図4の60℃の高温サイクル特性に見られるように、実施例E2の電解液は、一般に使用されている比較例C6の電解液よりも高温サイクル特性に優れていることが明らかになった。

【0071】以上の結果から、2,6-ジフルオロ安息香酸メチルを添加することにより、PCを溶媒として用

いた電解液を、黒鉛を活性物質とするリチウム二次電池に適用できることが明らかになった。尚、本例の実施例E2においては、添加剤として2,6-ジフルオロ安息香酸メチルを挙げたが、安息香酸メチルの芳香環をトリフルオロメチル化した安息香酸エステル類を用いた場合にも、実施例E2と同様の効果が得られる。また、溶媒としてPCを代表例に挙げたが、リン酸エステルやガンマブチロラクトンのような黒鉛との反応性が高い溶媒においても、実施例E2と同様の効果が得られる。

【0072】

【表3】

(表3)

試料	正極活性物質当たりの 充電容量(mAh/g)	正極活性物質当たりの 放電容量(mAh/g)
実施例E2	100	85
比較例C4	100	66
比較例C5	100	55
比較例C6	100	85

【0073】

【発明の効果】上述のごとく、本発明によれば、炭素材料と電解液との反応を抑制して充放電効率を向上し、炭素材料を電極活性物質とするリチウム二次電池に適用できなかった溶媒を電解液に適用することができる手法を容易にかつ低コストで提供することができる。そして、温度特性や難燃性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】フッ素化またはフルオロアルキル化した安息香酸エステル化合物の一般式を示す説明図。

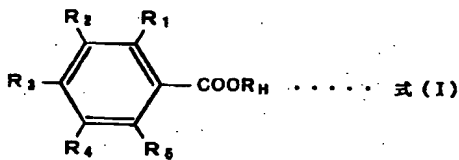
【図2】実施形態例1における、実施例E1、比較例C1のCV測定結果を示す説明図。

【図3】実施形態例1における、比較例C2、C3のCV測定結果を示す説明図。

【図4】実施形態例2における、高温サイクル試験結果を示す説明図。

【図1】

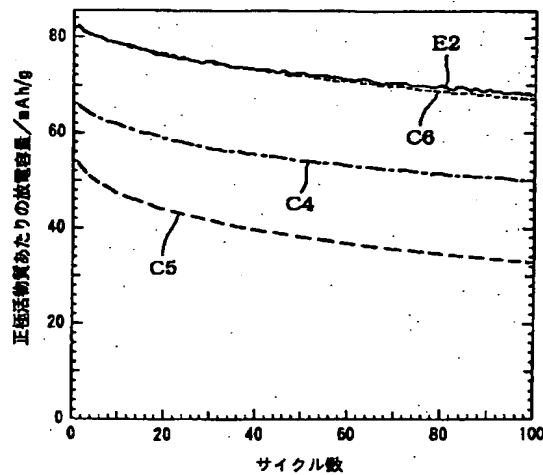
(図1)



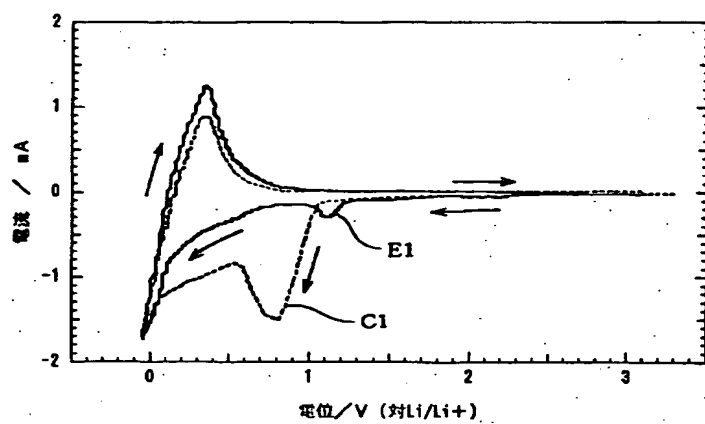
(R₁~R₅は、H、F、CF₃のいずれかであり、そのうち少なくとも一種はFまたはCF₃である。
R_nはC_nH_{2n+1} (1 ≤ n ≤ 3) である。)

【図4】

(図4)

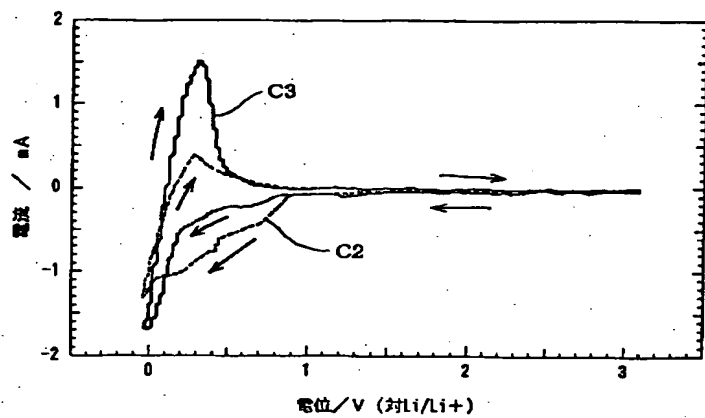


【图2】



(图2)

【图3】



(图3)